



QuEChERS 方法用于苹果中有机磷、有机氯、菊酯、氨基甲酸酯类等 50 种农药残留量的同时检测

AF10086

Bonna-Agela 应用技术服务部

摘要： 本实验以 NY/T 761-2008 和 NY/T 1380-2007 为依据，采用基质分散结合气相色谱（QuEChERS-GC），基质分散结合液相色谱-串联质谱(QuEChERS-LC-MS/MS)的方法，建立了蔬菜水果有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类等 50 种农药残留的 QuEChERS 检测方法。样品经 0.1%乙酸乙腈和蔬菜水果提取管提取，蔬菜水果净化管净化，GC-ECD（有机氯、菊酯类），GC-FPD（有机磷），LC-MS/MS（氨基甲酸酯类）检测，外标法进行定量。结果表明，农药添加量为 0.02 mg/kg 时，回收率在 70%~120%之间，能够满足检测要求。

关键词： QuEChERS-GC； QuEChERS-LC-MS/MS； 农残； 蔬菜水果提取管； 蔬菜水果净化管

前言

农药残留（Pesticide residues），是农药使用后一个时期内没有被分解而残留于生物体、收获物、土壤、水体、大气中的微量农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质的总称。农药施用于作物上的农药，其中一部分附着于作物上，一部分散落在土壤、大气和水等环境中，环境残存的农药中的一部分又会被植物吸收。残留农药直接通过植物果实或水、大气到达人、畜体内，或通过环境、食物链最终传递给人、畜。农药尤其是有机农药大量施用，造成严重的农药污染问题，成为对人体健康的严重威胁。目前使用的农药，有些在较短时间内可以通过生物降解成为无害物质，而包括 DDT 在内的有机氯类农药难以降解，则是残留性强的农药。有机磷、氨基甲酸酯类农药化学性质不稳定，在施用后，容易受外界条件影响而分解。但有机磷和氨基甲酸酯类农药中存在着部分高毒和剧毒品种，如甲胺磷、对硫磷、涕灭威、克百威、水胺硫磷等，如果被施用于生长期较短、连续采收的蔬菜，则很难避免因残留量超标而导致人畜中毒。QuEChERS 快速前处理方法，省时省力，样品经过净化管净化，可以去除色素或者糖类的杂质，从而降低样品对仪器的影响。



实验部分

仪器、试剂与材料

主要仪器设备

Agilent 7890A 气相色谱仪, FPD 检测器, 双自动进样器;

Agilent 7890A 气相色谱仪, ECD 检测器, 双自动进样器。

试剂材料

乙腈、冰乙酸均为色谱纯;

有机磷、有机氯、菊酯类和氨基甲酸酯类农残标准品 (纯度 99%);

0.1%乙酸乙腈溶液: 准确量取 0.1 mL 乙酸, 加乙腈定容至 100 mL;

一次性无菌注射器; 微孔滤膜(0.22 μm , 直径 13 mm);

蔬菜水果农残提取管: 6 g 无水硫酸镁, 1.5 g 无水醋酸钠;

蔬菜水果农残净化管: 400 mg PSA, 400 mg C18, 1200 mg 无水硫酸镁。

样品制备

样品提取

称取 15 g 均质好的苹果样品, 置于 50 mL 蔬菜水果提取管中, 加入 15 mL 0.1%乙酸乙腈溶液, 加入博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 蔬菜水果提取包 (P/N: MS-MG5050), 再加入 4 颗玻璃珠, 手动剧烈振荡 1 min, 8000 rpm 离心 5 min, 取上清液 10 mL 待净化。

样品净化

将上述待净化加入到 15 mL 博纳艾杰尔 MAS-QuEChERS 蔬菜水果净化管(P/N: MS-9PA1011)中, 手动振荡 1 min, 8000 rpm 离心 5 min, 取上清液 5 mL 40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至近干, 1 mL 丙酮溶解用于气相检测。

再取 5 mL 上清液, 40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至近干, 1 mL 乙腈溶解用于液质检测。

实验条件

气相条件

色谱柱: 预柱 1.0 m, 0.53 mm内径, 脱活石英毛细管柱

A 柱: DA-50+色谱柱, 30 m \times 0.53 mm \times 1.0 μm

B 柱: DA-1色谱柱, 30 m \times 0.53 mm \times 1.50 μm

进样口温度: 220 $^{\circ}\text{C}$



检测器温度：250℃

柱温：150℃（保持2 min）→250℃（保持12 min）（8℃/min升温）

载气：氮气，纯度≥99.999%，流速为10 mL/min

燃气：氢气，纯度≥99.999%，流速为75 mL/min

助燃气：空气，流速为100 mL/min

进样量：1 μL

进样方式：不分流进样。样品一式两份，由双自动进样器同时进样。

结果与讨论

实验结果

由表 1、表 2、表 3 可知，采用 QuEChERS 方法做苹果中农药残留加标回收率在 70%~120%之间，能够满足检测要求。

表 1. 有机磷类农残加标回收 GC-FPD 检测实验结果（添加水平 0.02 mg/kg）

物质名称	平均回收率/%	RSD/%	RT/min
甲胺磷 (Methamidophos)	82.2	0.8	5.789
乙酰甲胺磷 (acephate)	76.4	6.4	7.152
甲拌磷 (phorate)	76.5	4.8	8.677
氧化乐果 (Omethoate)	95.6	4.5	9.089
二嗪磷 (diazinon)	86.3	1.4	9.539
乐果 (dimethoate)	85.5	6.5	11.273
甲基对硫磷 (parathion-methyl)	102.4	7.5	13.780
毒死蜱 (chlorpyrifos)	86.5	1.2	14.649
马拉硫磷 (malathion)	99.2	6.2	15.073



甲基异柳磷 (isofenphos-methyl)	88.5	3.8	16.641
水胺硫磷 (isocarbophos)	95.6	3.5	17.184
三唑磷 (triazophos)	92.1	8.6	22.672
伏杀硫磷 (phosalone)	97.5	4.4	27.166
亚胺硫磷 (phosmet)	106.1	3.9	27.542

表 2. 有机氯和菊酯类农残加标回收 GC-ECD 检测实验结果 (添加水平 0.02 mg/kg)

物质名称	平均回收率/%	RSD/%	RT/min
α-六六六 (α-BHC)	84.8	13.8	5.715
林丹 (γ-BHC)	87.3	13.4	6.327
五氯硝基苯 (pentachloronitrobenzene)	83.5	11.0	6.425
百菌清 (chlorothalonil)	85.5	8.4	6.879
三唑酮 (triazime)	91.7	3.9	8.518
腐霉利 (procymidone)	93.6	2.6	9.388
O,P'DDE (O,P'DDE)	89.5	2.4	9.603
P,P'DDE (P,P'DDE)	92.3	1.1	10.179
O,P'DDD (O,P'DDD)	94.0	2.3	10.333



P,P' DDD (P,P' DDD)		95.3	2.6	10.934
联苯菊酯 (bifenthrin)		95.0	1.0	12.572
甲氧菊酯 (fenpropathrin)		96.4	0.5	12.678
三氟氯氰菊酯 (Cyhalothrin)		99.3	3.6	13.537
氯菊酯 (permethrin)		95.5	0.1	14.349
氰戊菊酯 (fenvalerate)		94.7	0.9	16.529
β -六六六 -BHC)	(β)	81.3	3.2	6.216
δ -六六六 -BHT)	(δ)	84.7	12.2	6.777
乙烯菌核利 (vinclozolin)		90.3	14.9	7.531
O,P' DDT (O,P' DDT)		83.3	2.4	10.334
P,P' DDT (P,P' DDT)		81.6	3.1	10.935
三氯杀螨醇 (dicofol)		83.9	8.7	11.781
异菌脲 (iprodione)		77.3	2.5	12.336
氟氯氰菊酯 (cyfluthrin)		80.3	7.8	15.119
氟氰戊菊酯 (flucythrinate)		101.3	2.7	15.529
氟胺氰菊酯 (tau-fluvalinate)		92.7	8.6	17.002



溴氰菊酯 (deltamethrin)	91.5	8.6	17.852
------------------------	------	-----	--------

表 3. 氨基甲酸酯类农残加标回收 LC/MS/MS 检测实验结果 (添加水平 0.02 mg/kg)

物质名称	平均回收率/%	RSD/%
涕灭威砜 (aldicarb sulfone)	84.0	5.0
灭多威 (methomyl)	81.0	6.8
涕灭威亚砜 (aldicarb sulfoxide)	75.0	4.3
吡虫啉 (imidacloprid)	80.0	7.1
3-羟基克百威 (3-hydroxycarbofuran)	70.0	11.3
涕灭威 (aldicarb)	70.0	4.7
啶虫脒 (acetamiprid)	70.0	6.8
克百威 (carbofuran)	71.0	2.4
氟虫腈 (fipronil)	70.0	2.3
甲萘威 (carbaryl)	70.0	10.1

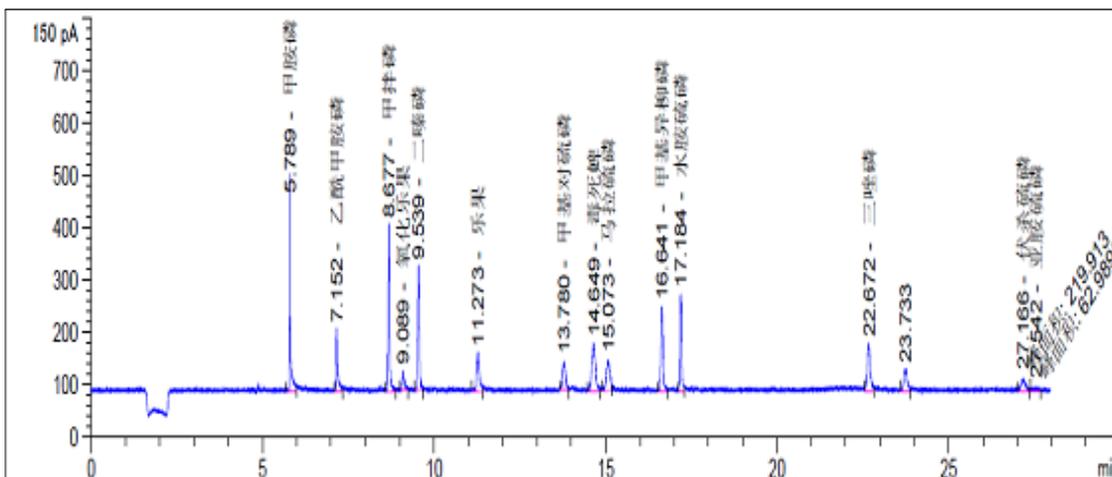


图1. 0.1 µg/mL有机磷标品GC-SPD检测色谱图

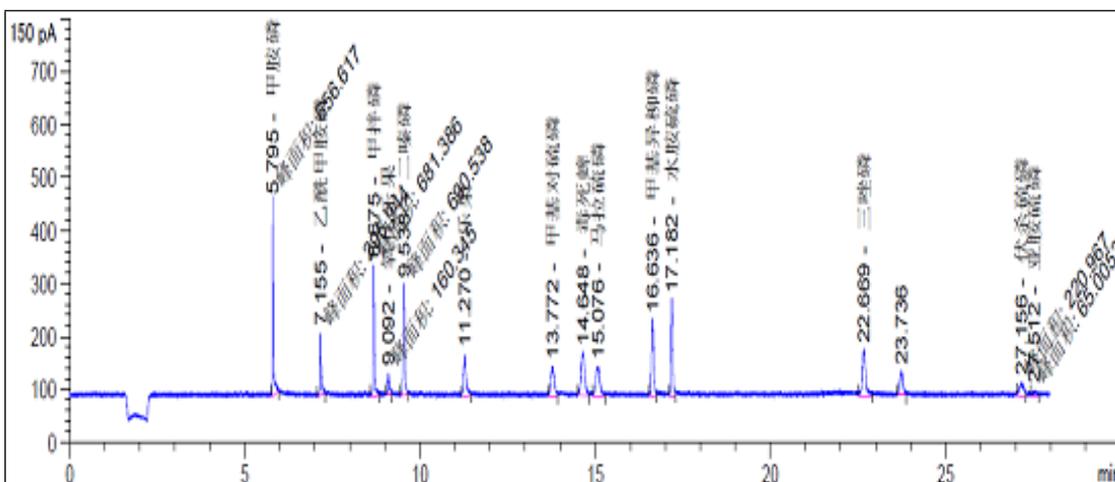


图2.有机磷加标0.02 mg/kg样品GC-SPD检测色谱图

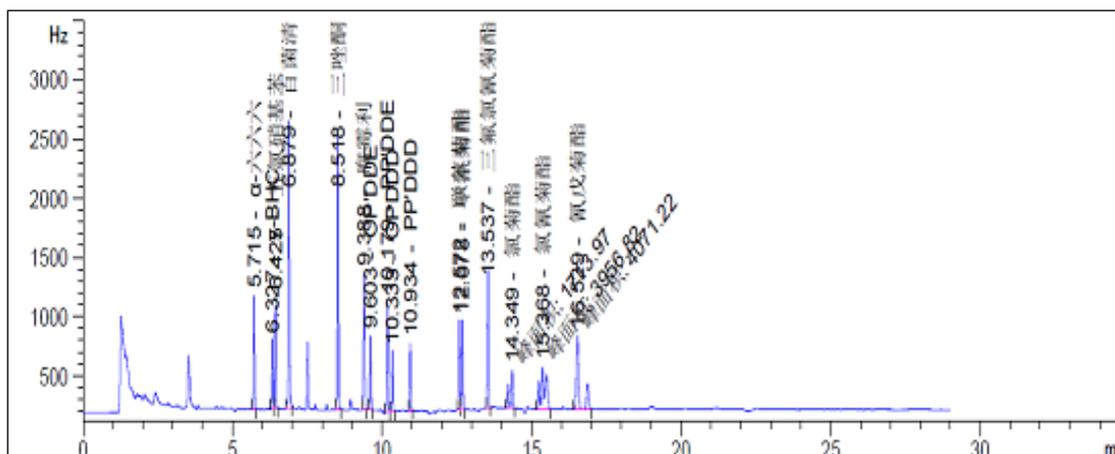


图3.有机氯和菊酯类0.1 µg/mL标品GC-ECD检测色谱图

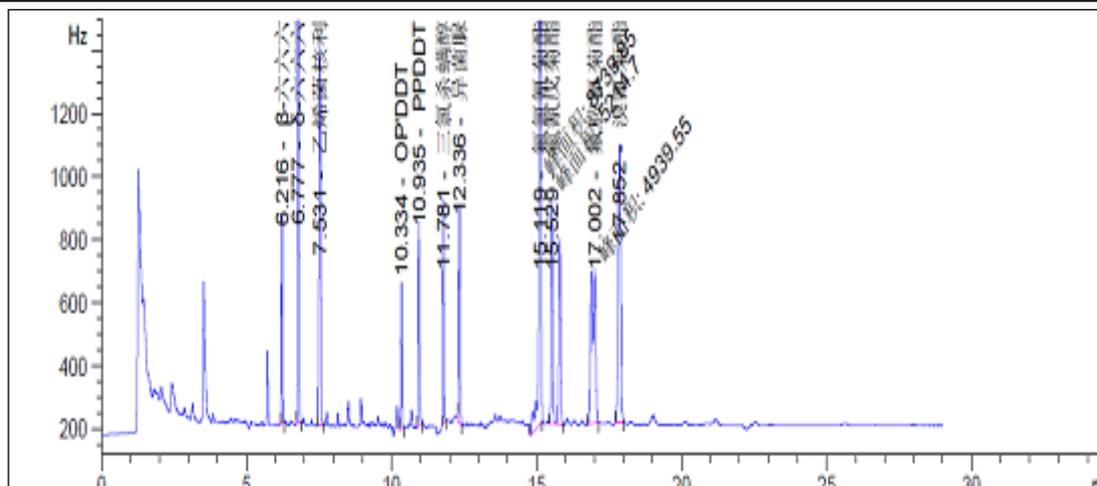


图4.有机氯和菊酯类加标0.02 mg/kg样品GC-ECD检测色谱图

结论

本实验建立了苹果中农药残留的 QuEChERS 前处理方法，并结合气相色谱、液相色谱串连质谱对于加标量为 0.02 mg/kg 的样品进行了检测，回收率在 70%~120%，符合国标要求，QuEChERS 方法比较稳定，说明本方法能够用于处理苹果中的农药残留。

附：相关产品

产品名称	规格描述	包装数量	订货号
蔬菜水果农残提取管	50 mL 离心管	50 支/盒	MS-MG5050
蔬菜水果农残净化管	15 mL 离心管	50 支/盒	MS-9PA1011
DA-50+	50%苯基，50%聚二甲基硅氧烷，30 m × 0.53 mm × 1.0 μm	1 支	5053-3010
DA-1	100%聚二甲基硅氧烷，30 m × 0.53 mm × 1.50 μm	1 支	0153-3015
一次性注射器	2 mL，无针头	100 个/盒	LZSQ-2ML
针式过滤器	单膜，13 mm，0.22 μm	200 个/包	AS021320
1.5 mL 样品瓶	短螺纹透明带书写处 3.2 × 11.6 mm	100/pk	1109-0519
1.5 mL 样品瓶盖	9 mm 中心孔蓝盖，红色橡胶/米色 PTFE 隔垫 45 ° ShoreA；10 mm	100/pk	0915-1819